

European Patent No. 0 430 874 A1

Job No.: 6216-82845

Ref. No.: MOEN-CASE545-EPO PAT

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company

910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

EUROPEAN PATENT OFFICE
PATENT APPLICATION NO. 0 430 874 A1

Int. Cl.⁵: C 23 C 14/02
C 23 C 14/06
C 23 C 14/18
C 23 C 14/32

Filing No.: 90810863.2

Filing Date: November 9, 1990

Publication Date: June 5, 1991, Patent Bulletin 91/23

Designated Contracting States: CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI,

OBJECT WITH A DECORATIVE LAYER

Inventors: Dr. Hans Schulz
Alte Churerstrasse 792
9496 Balzers (LI)

Helmut Daxinger
Melserstrasse
7323 Wangs (CH)

Dr. Erich Bergmann
Sarganserstrasse 58
8887 Mels (CH)

Dr. Jürgen Ramm
Unterdorf 72B
7306 Flaesch (CH)

Applicant: Balzers AG
FL-9496 Balzers (LI)

Agent: Dr. René Keller, et al.
Patent Attorneys
René Keller and Partners
Postfach 12 Marktgasse 31
CH-3000 Bern 7 (CH)

[Abstract]

A coated object (1) having a decorative layer (7) possesses an isolating layer (9), which consists of a ceramic, electrically nonconductive material applied to the base element (3) by a PVD method, on which the decorative layer (7) is present. Depending on the intended use, the decorative layer (7) may consist of a hard material layer (6) and a layer (5) determining the color shade. The coating is abrasion-resistant and protects the base element (3) from corrosion.

The coating according to the invention has excellent resistance to perspiration. Also, no delamination was observed even in long-term trials with the salt spray test. The coating can be used wherever the coated object is worn directly against human skin, in particular in watchbands and watchcases.

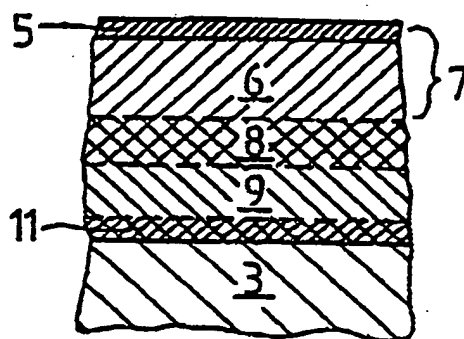


Fig. 1

The invention pertains to an object with a decorative layer according to the preamble of Claim 1, a method for its production according to the preamble of Claim 11, and also to the application of the method according to the preamble of Claim 16.

Objects of this kind produced in the jewelry industry, such as bracelets of brass or steel, are coated directly on the surface of the object with an adhesive layer of nickel, for example, according to US-PS 4,533,605, in order to make their rough surfaces smooth. A decorative layer is applied onto this adhesion layer, in particular, a gold or silver layer, upon which a thin, protective coating of a colorless, nonmetal film is applied. The protective film is much harder than the pure precious metal and consists of aluminum oxide (AlO_2 or Al_2O_3), titanium dioxide (TiO_2), aluminum nitride (Al_3N_4), magnesium oxide (MgO), spinel ($\text{MgO} \cdot 3.5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) or of Corning glass (e.g., No. 0080, 7070, 7740 or 7059). Due to the transparent protective layer, the Knoop hardness of the coated surface will be increased by a factor of 3 to 19, depending on the material used. In addition to the above-mentioned materials, aluminum carbide (AlC) and dielectric materials, such as tantalum oxide (Ta_2O_5), niobium oxide (Nb_2O_5) and germanium

oxide (GeO_2), can be used as protective layers. The refractive index of the materials used is between 1.4 and 2.8. As indicated in US PS 4,533,605, at a layer thicknesses of 500 to 15,000 Å, unappealing interference phenomena appear on the protective layer when light falls on the surface. To prevent these interference phenomena, a very thick (with respect to the wavelength of light, e.g., greater than 15,000 Å) protective layer is applied using a material with an optical refractive index greater than 2. As disclosed in US-PS 4,533,605, these thick protective layers with layer thicknesses greater than 15,000 Å tend to form cracks, whereupon they then fall off the object. However, very thin protective layers (less than 500 Å) used to prevent the interference phenomena will not ensure a sufficient abrasion resistance. To prevent the interference phenomena and to achieve sufficient long-term abrasion resistance, US-PS 4,533,605, proposed a very complicated coating process to apply up to forty thin (100 Å thick) alternating layers of gold as decorative layer and AlO_2 as protective layer, where the outermost layer is an AlO_2 protective layer, and the innermost gold layer is applied to the substrate (or to an adhesion layer applied to the substrate).

The protective layer indeed shields the decorative layer against abrasion and chemical corrosion, especially in the case of silver and brass; it also makes it possible to use very thin layers of precious metal, but the typical, natural matte gold and silver luster will be lost even after the slightest scratching. The improved object with the above-mentioned coating will thus have a "too perfect," artificial appearance, with a superimposed colored sheen. Specifically, if the protective layer consists of a material with a high refractive index, intense optical dispersion and large differences in the wavelength-dependent absorption occur, so that the color character of the underlying decorative layer changes.

Of course, the hardness of the protective layer protects the underlying layer of precious metal. However, if the object equipped with the known coating is subjected to strong impact or if it is struck hard, the protective layer will form visible cracks at the point of impact or a milky cloudiness will appear due to a number of small fractures.

Objects of a different type produced in the jewelry industry have a gold-colored, hard outer layer, which acts as decorative layer and is intended to be a replacement for expensive gold plating. As a rule, this gold-colored layer consists of nitrides of the elements titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum or tungsten. They are applied directly onto the object to be coated, as described in DE-OS 37 28 836, or onto a hard metal layer (as disclosed in US-PS 4,557,981) e.g., of a nickel-boron alloy, a cobalt-chromium-tungsten alloy, molybdenum, etc., which is located directly upon the surface of the object.

This decorative layer is indeed exceptionally resistant to abrasion, but over the course of time, especially if the object is used in an aggressive, corrosive environment with respect to its

base material, it will peel off. This is particularly true for objects of stainless steel which come in contact with perspiration or seawater.

The invention is based on the task of creating a durable, easy-to-manufacture, decorative coating for an object, which will provide long service life and reduced abrasion, even in an environment which is aggressive or corrosive with respect to the base material of the object.

The solution to the problem, according to the present invention, is characterized by the provisions of Claim 1 with respect to the object, by Claim 11 with respect to the method, and by the features cited in Claim 16 with regard to the application of the method.

Claims 2 to 10 describe preferred embodiments of the object of the invention, and Claims 12 to 15 preferred embodiment modes of the method of the invention.

One example of the object according to the present invention and one example of the method of the invention for coating the object, and also the application of the method will be discussed in greater detail with reference to the drawings. Shown are

Figure 1: A cross section through a schematic illustration of a coating for an object with a decorative layer and a separating layer,

Figure 2: a cross section through one version of the coating illustrated in Figure 1,

Figure 3: a cross section through a schematic illustration of the vapor coating system,

Figure 4: a cross section through the vapor coating system along line IV-IV of Figure 3, where only one half of the vapor coating system is shown since the system is rotationally symmetrical, and

Figure 5: a cross section through another version of the coating shown in Figure 1.

Jewelry objects, lens frames, watchcases, watchbands, prestigious ball-point pen sets, toilet objects, hot- and cold-water faucets, etc., are provided with decorative surfaces to protect them; in addition, fashionable colors are created in different colors and lusters.

Unexpectedly, stress tests of the objects 1 with a base element 3 of ferrous metal, copper or aluminum, or their alloys, coated according to the present invention, and placed in a chemically aggressive environment showed that the decorative coating of the invention has excellent durability and a high abrasion resistance in comparison to the known decorative coatings, when the decorative layer 7 illustrated in Figure 1 is formed over a isolating layer 9 of electrically nonconductive ceramic material on the surface of the base element 3. The isolating layer 9 applied according to the method of the invention (to be described below) is amorphous to X-rays, i.e., upon exposure to X-rays it exhibits only an approximately Gaussian intensity distribution with a radiation maximum at the beam center on the side of the isolating layer 9 facing away from the X-ray source. No far-field order (no Debye-Scherrer-diagram) can be found.

The decorative layer 7 as top layer consists of a hard layer 6 of titanium nitride, TiN, upon which a thin layer 5 (which determines the hue) of a gold alloy is applied. Depending on the particular intended use, the thickness of the hard layer 6 is between 0.6 and 2 μm , and that of the color-determining layer 5 is between 0.05 and 0.5 μm . The decorative layer 7 does not produce any disturbing interference phenomena, as does the known decorative coating described in US-PS 4,533,605.

The isolating layer 9 consists of an electrically nonconductive ceramic material, whose layer thickness is between 0.2 and 1 μm , depending on the material used and the intended use. The term "ceramic material" is used to refer to a chemical compound which in solid form is known as a ceramic, i.e., the structure of the isolating layer 9 can thus also be amorphous. The isolating layer 9 essentially contains aluminum oxide Al_2O_3 , as described below.

The material of the isolating layer 9 gradually passes in a transition layer 8 over into the material of the hard layer 6. Likewise, the isolating layer 9 of the base element 3 passes gradually over in an additional transition layer 11 into aluminum, the binding partner of the aluminum oxide of the material of the isolating layer 9.

Figure 3 shows a schematic illustration of a sample vapor coating system to carry out the decorative coating of the invention. The vapor coating system has a vacuum chamber 19 with an evacuation junction 20 and an annealing cathode chamber 21 with an annealing cathode 22, which is connected via an opening 25 to the vacuum chamber 19. The bottom 26 of the annealing cathode chamber 21 forming the opening 25 is electrically insulated with respect to the walls of the vacuum chamber 19. The annealing cathode 22 connected to an electrical power supply 27. Between the opening 25 and the bottom 29 of the vacuum chamber 19 there is a titanium crucible that contains aluminum 31a as an oxide source and titanium 31b as nitride source. The so-called titanium liner is located in a chillable copper crucible. This arrangement will be called the crucible 30 hereinafter. The titanium liner will ensure thermal isolation against the copper crucible and promotes the alloying of aluminum with titanium in order to vary the viscosity and the reactivity in the subsequent processing with respect to oxygen. The aluminum 31a and titanium 31b can be covered with a movable aperture 33. The vacuum chamber 19 contains six electrically conductive carriers 35 that rotate about the longitudinal axis; four are shown in Figure 4, and each steel base element 3 to be coated is held against holding element 35. The carriers 36 can rotate about their axes on a rotary table 37 and are electrically connected together by it. The rotary table 37 is electrically insulated from the bottom 29 and the walls of the vacuum chamber 19. The holding elements 36 are electrically connected to the supports 35. The base elements 3 held against the holding elements 36 can be covered by an aperture 34 schematically illustrated in Figures 3 and 4 with respect to the aluminum and titanium 31a and 31b in the crucible 30.

A gas inlet line 39 opens into the annealing cathode chamber 21 and is connected via the opening 25 to the vacuum chamber 19. Magnetic coils 43 (schematically illustrated) are located above the bottom 29 and at the connection of a cover part 45 of the vacuum chamber 19 in order to generate an approximately parallel, vertical magnetic field.

The rotary table 37 is connected via an electrical line 47 and a closed switch 46 to an adjustable voltage generator 48, whose other terminal is grounded.

Within the vertical walls of the vacuum chamber 19 there are six devices 49 for cathode sputtering; three are shown in Figure 4. The device 49 is equipped with a heat exchanger (not shown) for cooling. Within a ring 50 there is a target 51 (isolated from it) made of a gold alloy, which is connected to the negative terminal of a power supply 53. The positive terminal of the power supply 53 is connected to the walls of the vacuum chamber 19 and the ring 50. The annealing cathode 22 and the crucible 30 are connected via electric lines to an electrical power supply 32.

For production of the above-mentioned coating, the base elements 3 are attached to the mounting elements 36 of the carrier 35 and aluminum and titanium 31a and 31b are placed in the crucible 30. The vacuum chamber 19 is then closed, evacuated to a pressure of 2 mPa and the surfaces of the objects 3 to be coated are heated according to a method described in DE-OS 34 06 953 or CH-PS 658 545 by a low-voltage arc 52 to 450°C, and then cleaned according to a method described in CH-PS 631 743. The aperture 33 covers the aluminum and titanium 31a and 31b in the crucible 30 during this procedure.

Argon is introduced into the vacuum chamber 19 and the pressure adjusted to 0.15 Pa. The aperture 33 is removed and the low-voltage arc 52 to the crucible 30 is ignited. At a current of the low-voltage arc 52 of 60 A, alloying of aluminum 31a and titanium 31b takes place without significant evaporation of the aluminum. After about four minutes, this process is completed, the aperture 34 is moved away from the carriers 35 and the current of the low-voltage arc 52 is increased to 120 A in order to evaporate aluminum. Due to the large difference of five orders of magnitude of the vapor pressures of aluminum and titanium, no titanium is evaporated. Within the next four minutes, aluminum is evaporated without the addition of a reactive gas and is precipitated directly onto the surface of the base element 3 as the bottommost region of the transition layer 11.

Within the next two minutes, oxygen is introduced through the gas inlet line 39 with increasing rate of flow, and a total pressure of 0.4 Pa is adjusted in the vacuum chamber 19. The oxygen is partially ionized by the low-voltage arc 52. The partly ionized oxygen and the partly ionized aluminum combine on the surface of the base element as Al_2O_3 and remain adhered thereto. Depending on the available quantity of oxygen, the ratio of the precipitated quantity of aluminum oxide to aluminum will change. The oxygen inlet at the above-mentioned end pressure

is 200 sccm. In order that the evaporation rate of the aluminum will not decrease due to its consumption in the reaction, the power to the low-voltage arc 52 is stepped up by a current regulator (not shown).

Within the next fifteen minutes, the current in the low-voltage arc 52 is increased up to 200 A and a certain portion of the aluminum is evaporated. The supply of oxygen is steadily reduced and that of nitrogen steadily increased so that the above-mentioned pressure of 0.4 Pa is retained in the vacuum chamber 19. This processing step lasts five minutes and the transition layer 8 of $Al_xTi_yO_uN_v$ between the isolating layer 9 and the still-to-be-completed hard layer 6 of the decorative layer 7 is complete, and the values for x and u decrease with growing transition layer 8, and the values for y and v decrease. The applied isolating layer 9 has a thickness of 1 μm .

During the next thirty minutes, the low-voltage arc 52 evaporates titanium from the crucible 30 in the nitrogen atmosphere and the titanium nitride hard layer 6 precipitates onto the transition layer 8. The low-voltage arc 52 and the nitrogen supply are then switched off.

To produce the layer 5 determining the hue of the decorative layer 7, the power supply 53 is switched on and the process of sputtering of the gold alloy from the target 51 is started. The base elements 3 are electrically floating. Once a gold alloy layer thickness of 0.1 μm has been precipitated onto the hard layer 6, the power supply 53 is switched off. The vacuum chamber 19 is flooded and subsequently opened to remove the decoratively coated objects 1.

The layer 5 determining the hue can also be applied together with the hard layer 6, i.e., the sputtering process is switched on when the residual, e.g., 0.1 μm of the hard layer 6 is being applied. Instead of a gold alloy, other materials can be sputtered on for the layer 5 determining the hue, such as silver or TiOCN for a black coating. Also, the material of the layer 5 determining the hue can be vapor coated by using toner plates with a low-voltage arc 52 following the evaporation of titanium. Instead of titanium, other metals can also be evaporated, which then are oxidized (instead of in a nitrogen atmosphere) in an oxygen atmosphere to obtain colored metal oxides.

Primarily gold alloys and silver layers with a film thickness of at least 100 Å are used as the layer 5 determining the hue.

Also, gold-colored composite coatings can be used as decorative layer 7; they consist essentially of nitrides of the elements of the group IVb (titanium, zirconium, hafnium) and the group Vb (vanadium, niobium, tantalum) or VIb (chromium, molybdenum, tungsten). Also, hard layers with deposited colored metal oxides or colored metal oxides alone can be used. The hard layer consists essentially of a nitride, carbide, oxynitride, boride or an element of the group IVb, Vb or VIb of the periodic system of elements, or of aluminum or its mixtures; also, a hard layer containing essentially hard carbon IC can be used.

Also, simultaneous with the sputtering of the gold or of another material, ion plating can occur, whereupon a mixed layer will form as decorative layer 7.

To generate a black decorative layer, for example, one can proceed according to EP-A 039 46 61 "Method for at least partial coating workpieces by using a sputtering CVD method."

Instead of an aluminum oxide layer Al_2O_3 as isolating layer 9, a silicon nitride layer Si_3N_4 can be applied. In this case, only silicon is placed in the crucible 30. The low-voltage arc 52 is ignited and burns from the annealing cathode 22 to the silicon in the crucible 30 with an arc voltage of 90 V at a current of 60 A, and when the melting point is reached, the voltage drops to 70 V and the current increases to 200 A due to the conductivity of the silicon, which increases with temperature.

In a subsequent, first processing step, the current intensity of the low-voltage arc 52 is kept at 200 A with an arc voltage of 70 V. Thus, the silicon from the crucible 30 is converted into the gaseous state and partly ionized.

In a second processing step, nitrogen is introduced through the gas inlet line 39 into the argon atmosphere used in the cleaning process; this nitrogen is partly ionized by the low-voltage arc 52. At the same time, the aperture 34 is moved away from the base elements 3. The partly ionized nitrogen and the partly ionized silicon combine on the surface of the base element 3 to form Si_3N_4 and remain adhered thereto. Also, during this processing step, the base elements 3 are rotating.

During this second processing step, the partial pressure of the argon is 4×10^{-2} Pa and that of the nitrogen is 3×10^{-2} Pa. A pulsating DC voltage with a period of 10 μs is applied to the carriers 35. At the beginning of this processing step, the voltage generator 48 delivers negative pulses at a pulse width of 8 μs and an amplitude of -200 V. During the following 2 μs , the carriers 35 are grounded via the voltage generator 48. During this processing step, the amplitude is changed to smaller negative values, so that toward the end they are at -10 V.

The material of the ceramic isolating layer 9 can also be converted by an electron beam, by cathode sputtering, plasma-based evaporation or cathode arc evaporation into the gaseous state.

Also, a isolating layer 9 can be used which consists of an oxide and/or nitride of an oxide of an element of the group IVb (titanium, zirconium, hafnium), Vb (vanadium, niobium, tantalum), VIb (chromium, molybdenum, tungsten) or of chromium or of mixtures of these substances or mixtures of these substances with an oxide, nitride or oxynitride of aluminum.

Instead of grounding the terminal of the voltage generator 48 not connected to the line 47, it can also be connected to the crucible 30 or to anode potential of the low-voltage arc 52. Instead of changing the pulse amplitude from -200 V to -10 V, the pulse width can also be reduced; the pulse amplitude and the pulse width can also be changed.

Depending on the intended use of the coated decorative object 1, the hard layer 6 can be omitted, as is shown in Figure 5.

The thickness of the transition layer 11 is dependent on the use of the coated object 3. To prevent a loss in shear resistance, it can be advantageous to omit the transition layer 11 entirely.

In the case of a brass base element 3b analogous to the base element 3, as is shown in Figure 2, a galvanic layer 16 of nickel with a layer thickness of 2 μm can be directly applied onto the surface of the base element 3b. The galvanic layer 16 is applied to the surface of the base element 3b immediately after its completion and surface cleaning in order to avoid any subsequent tarnishing during manufacture and transport. Above this galvanic layer 16 there is a ceramic isolating layer 9b corresponding to the ceramic isolating layer 9, and above the former, a decorative layer 7b corresponding to the decorative layer 7.

The coating takes place here analogously to the method already described above with the difference that, here, it is not the surface of the base element 3, but rather the galvanic layer 16 adhering to it that is cleaned.

In the case of the base elements 3 coated according to the present invention, the ceramic isolating layer 9 significantly increases the corrosion resistance. This result is unexpected, inasmuch as heretofore, in the case of layers applied by means of PVD, usually pinholes are formed, which counteract the corrosion resistance. Watchbands and watchcases, for example, which have a coating not according to the present invention, especially without isolating layer 9, have insufficient resistance to corrosive and abrasive stress.

In the case of the base elements 3 coated according to the present invention, since the hard layer is located below the decorative layer 7, specifically, in the case of hard impact to the base element, cracks can form in the isolating layer 9, or in the isolating layer 9 and the hard layer 6. But these cracks remain invisible, since they are covered by the decorative layer 7. Thus, the decorative appearance will not be affected.

The interference phenomena adversely impacting the appearance is not present on the objects coated according to the present invention. The isolating layer 9 can be made sufficiently thick so that a sufficient corrosion protection is obtained.

Since the objects 1 coated according to the above-mentioned method have sufficient resistance to perspiration and no layer flaking was observed, even after long-term exposure in a salt spray test, the objects coated according to the present invention are suitable for direct wearing on the human skin. To achieve a long service life with satisfactory surface characteristics, preferably, watchbands or watchcases can be coated with the method of the invention.

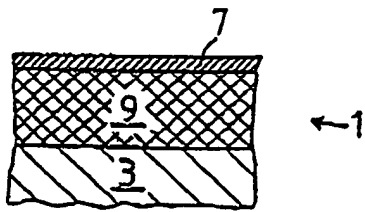


Fig. 5

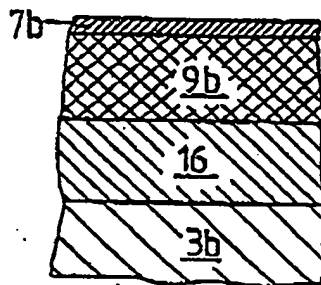


Fig. 2

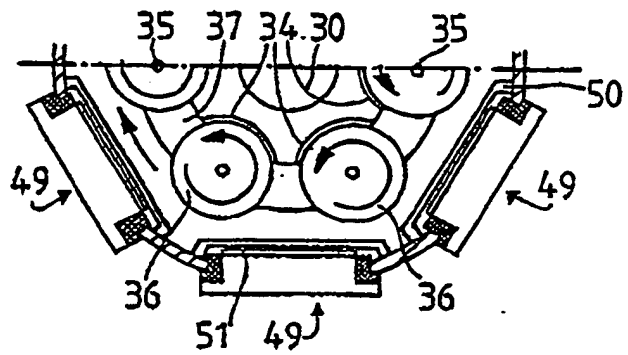


Fig. 4

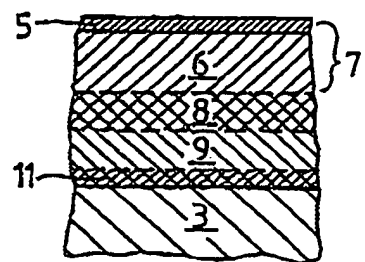


Fig. 1

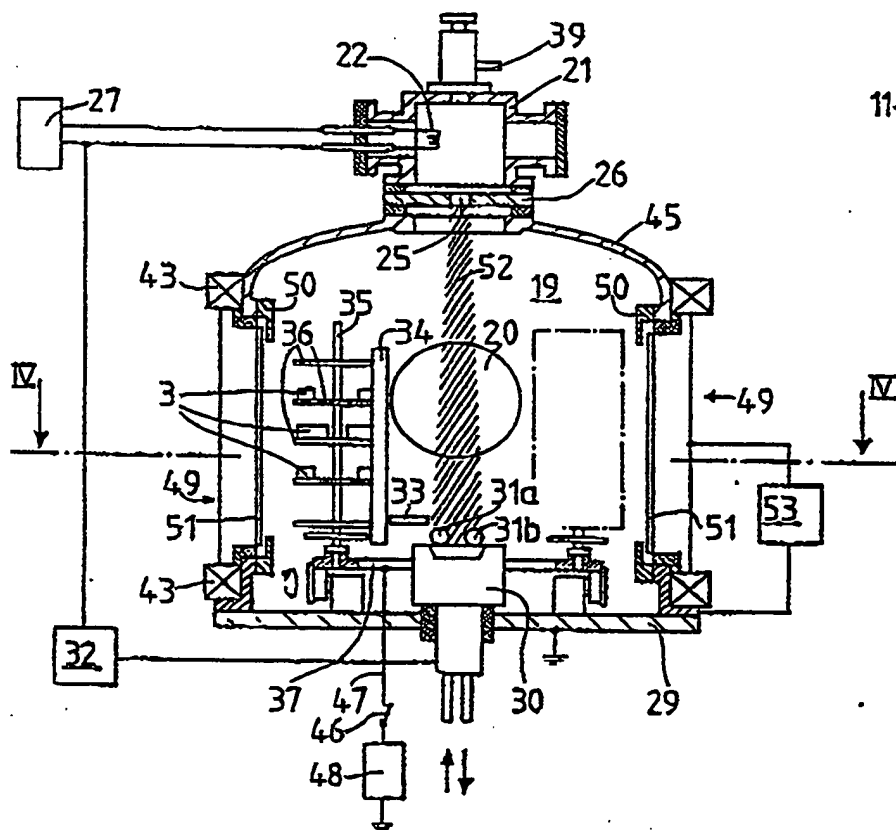


Fig. 3

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 430 874 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90810863.2

(51) Int. Cl.⁵: **C23C 14/02, C23C 14/06,
C23C 14/18, C23C 14/32**

(22) Anmeldetag: 09.11.90

(30) Priorität: 22.11.89 CH 4191/89

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.06.91 Patentblatt 91/23

(64) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI Patentblatt 1

(71) Anmelder: **BALZERS AKTIENGESELLSCHAFT**

FL-9496 Balzers(LI)

(72) Erfinder: **Schulz, Hans Dr.**
Alte Churerstrasse 792
9496 Balzers(LI)

Erfinder: **Daxinger, Helmut**
Melserstrasse
7323 Wangs(CH)

Erfinder: **Bergmann, Erich Dr.**
Sarganserstrasse 58
8887 Mels(CH)

Erfinder: **Ramm, Jürgen Dr.**
Unterdorf 72b
7306 Flaesch(CH)

(74) Vertreter: **Keller, René, Dr. et al**
Patentanwälte Dr. René Keller & Partner
Postfach 12 Marktgasse 31
CH-3000 Bern 7(CH)

(54) Gegenstand mit einer Dekorschicht.

(57) Ein beschichteter Gegenstand (1) mit einer Dekorschicht (7) hat auf seinem Grundkörper (3) eine mit einem PVD-Verfahren aufgebrachte Trennschicht (9) aus einem keramischen, elektrisch nicht leitendem Material, über der die Dekorschicht (7) liegt. Die Dekorschicht (7) kann je nach Verwendungszweck aus einer Hartstoffschicht (6) und einer farbonbestimmenden Schicht 5 bestehen. Die Beschichtung ist abrasionsresistent und schützt den Grundkörper (3) vor Korrosion.

Die erfindungsgemäße Beschichtung hat eine ausgezeichnete Resistenz gegenüber Körpersehweiß. Auch bei Langzeitversuchen im Salznebel-sprühtest wurden keine Schichtablösungen beachtet. Die Beschichtung ist überall dort vorteilhaft anzuwenden, wo der beschichtete Gegenstand direkt auf der menschlichen Haut getragen wird, wie insbesondere bei Uhrenarmbändern und Uhrengehäusen.

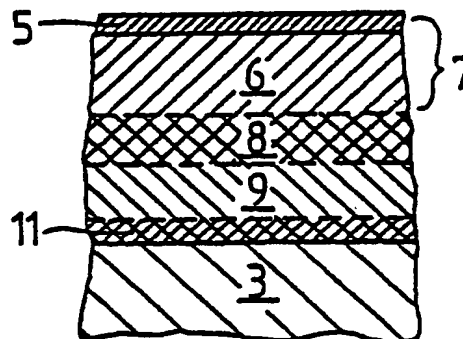


Fig. 1

EP 0 430 874 A1

GEGENSTAND MIT EINER DEKORSCHICHT.

Die Erfindung betrifft einen Gegenstand mit einer Dekorschicht gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1, ein Verfahren zu dessen Herstellung, gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 11 sowie die Verwendung des Verfahrens gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 16.

In der Schmuckindustrie hergestellte Gegenstände dieser Art, wie z.B. Armbänder aus Messing oder Stahl, sind gemäß der US-PS 4,533,605 mit einer Haftschrift aus z. B. Nickel direkt auf der Oberfläche des Gegenstands beschichtet, um deren rauhe Oberfläche zu glätten. Auf dieser Haftschrift liegt eine Dekorschicht, insbesondere eine Gold- oder Silberschicht, über der eine Schutzschicht aus einem dünnen, farblosen, nicht metallischen Film angeordnet ist. Die Schutzschicht ist bedeutend härter als das reine Edelmetall und besteht aus Aluminiumoxid (AlO_2 oder Al_2O_3), Titandioxid (TiO_2), Aluminiumnitrid (Al_3N_4), Magnesiumoxid (MgO), Spinell ($\text{MgO} \cdot 3,5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) oder aus Corning-Glass (z. B. No. 0080, 7070, 7740 oder 7059). Durch die transparente Schutzschicht wird die Knoop-Härte der beschichteten Oberfläche je nach verwendetem Material um einem Faktor 3 bis 19 erhöht. Neben den oben erwähnten Materialien wurden Aluminiumkarbid (AlC) und dielektrische Materialien, wie, Tantalexid (Ta_2O_5), Nioboxid (Nb_2O_5) und Germaniumoxid (GeO_2) als Schutzschicht verwendet. Der Brechungsindex der verwendeten Materialien liegt zwischen 1,4 und 2,8. Wie in der US PS 4,533,605 dargetan, treten bei Schichtdicken von 500 bis 15 000 Å zufolge des auf die Oberfläche einfallenden Lichts unschöne Interferenzerscheinungen an der Schutzschicht auf. Zur Vermeidung dieser Interferenzerscheinungen wird im Verhältnis zur Lichtwellenlänge eine sehr dicke (größer 15 000 Å) Schutzschicht aus einem Material mit einem optischen Brechungsindex größer 2 vorgeschlagen. Wie in der US-PS 4,533,605 dargetan, neigen solche dicken Schutzschichten mit Schichtdicken größer 15 000 Å allerdings zu Rißbildungen, worauf sie vom Gegenstand abfallen. Zur Vermeidung von Interferenzerscheinungen sehr dünn ausgeführte Schutzschichten (dünner als 500 Å), gewährleisten demgegenüber keinen ausreichenden Abrasionsschutz. Zur Vermeidung der Interferenzerscheinungen und zur Erreichung eines ausreichenden Langzeitabrasionswiderstands wird in der US-PS 4,533,60 schließlich vorgeschlagen, mittels eines sehr aufwendigen Beschichtungsvorganges bis zu vierzig dünne (100 Å dicke) alternierende Schichten von Gold als Dekorschicht und AlO_2 als Schutzschicht aufzubringen, wobei die äußerste Schicht eine AlO_2 -Schutzschicht ist, und die innerste Goldschicht auf dem Substrat (bzw. einer

auf das Substrat aufgetragenen Haftschrift) liegt.

Die Schutzschicht schützt zwar die Dekorschicht gegenüber Abrasion und einem chemischen Angriff, insbesondere bei Silber und Messing, sie erlaubt es auch nur dünne Edelmetallschichten zu verwenden, der natürliche typisch matte Gold- und Silberglanz aber, wie er sich durch geringfügigste Verkratzungen ergibt, ist jedoch nicht mehr vorhanden. Der mit obiger Beschichtung vergütete Gegenstand erhält hierdurch ein "zu perfektes", künstliches Aussehen, dem ein farblich schillernder Glanz überlagert ist. Namentlich wenn die Schutzschicht aus einem Material mit hohem Brechungsindex besteht, treten zudem starke optische Dispersion und große Unterschiede in der wellenlängenabhängigen Absorption auf, wodurch der Farbcharakter der darunterliegenden Dekorschicht verändert wird.

Die Schutzschicht schützt zwar aufgrund ihrer Härte die unter ihr liegende Edelmetallschicht. Erfährt jedoch der mit der bekannten Beschichtung versehene Gegenstand einen kräftigen Schlag oder wird er stark angeschlagen, so erleidet die Schutzschicht am Auftreffpunkt sichtbare Sprünge oder eine milchige Trübung aufgrund einer Vielzahl kleiner Risse.

In der Schmuckindustrie hergestellte Gegenstände anderer Art, haben eine goldfarbene, harte äußerste Schicht, die als Dekorschicht wirkt und ein Ersatz für teures Goldplattieren darstellen soll. Diese goldfarbene Schicht besteht in der Regel aus Nitriden der Elemente Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram. Sie werden direkt auf dem zu beschichtenden Gegenstand, wie in der DE-OS 37 28 836 beschrieben, oder wie in der US-PS 4,557,981 dargelegt auf einer harten Metallschicht z. B. aus einer Nickel-Bor-Legierung, einer Kobalt-Chrom-Wolfram-Legierung, Molybdän usw., die direkt auf der Oberfläche des Gegenstands liegt, aufgebracht.

Es hat sich nun gezeigt, daß diese Dekorschicht zwar äußerst resistent gegenüber Abrasion ist, aber im Laufe der Zeit, insbesondere wenn der Gegenstand in einer für sein Grundmaterial aggressiven, korrosiven Umgebung eingesetzt wird, abblättert. Dies gilt insbesondere für Gegenstände aus rostfreistahl, die mit Körperschweiß oder Meerwasser in Berührung kommen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde eine haltbare, einfach herstellbare, dekorative Beschichtung auf einem Gegenstand zu schaffen, die auch in einer für das Grundmaterial des Gegenstands aggressiven, korrosiven Umgebung eine lange Lebensdauer bei verminderter Abrasion ergibt.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist

hinsichtlich des Gegenstands durch die im Anspruch 1, hinsichtlich des Verfahrens durch die im Anspruch 11 und hinsichtlich der Verwendung des Verfahrens durch die im Anspruch 16 angegebenen Merkmale gekennzeichnet.

Die Ansprüche 2 bis 10 beschreiben bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Gegenstands und die Ansprüche 12 bis 15 bevorzugte Ausführungsarten des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Im folgenden wird ein Beispiel des erfindungsgemäßen Gegenstands und des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Beschichtung des Gegenstands sowie der Verwendung des Verfahrens anhand von zeichnerischen Darstellungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen Schnitt durch eine schematische Darstellung einer Beschichtung eines Gegenstands mit einer Dekor- und einer Trennschicht,

Fig. 2 einen Schnitt durch eine Variante der in Figur 1 dargestellten Beschichtung,

Fig. 3 einen Schnitt durch eine schematische dargestellte Aufdampfanlage,

Fig. 4 einen Schnitt durch die Aufdampfanlage in Figur 3 entlang der Linie IV - IV, wobei aufgrund einer vorhandenen Rotationssymmetrie nur eine Hälfte der Aufdampfanlage dargestellt ist, und

Fig. 5 einen Schnitt durch eine weitere Variante der in Figur 1 dargestellten Beschichtung.

Schmuckgegenstände, Brillengestelle, Uhrengehäuse, Uhrenarmbänder, repräsentative Schreibutensilien, Toilettenartikel, Warm- und Kaltwasserarmaturen, etc. werden zur Verschönerung mit einer dekorativ aussehenden Oberfläche versehen; auch werden modische Farben in verschiedenen Farbschattierungen und Glanzeffekten erzeugt.

Überraschenderweise hat sich bei Beanspruchungstests der erfindungsgemäß beschichteten Gegenständen 1 mit einem Grundkörper 3 aus Eisenmetallen, Kupfer oder Aluminium, bzw. deren Legierungen in einer für diesen chemisch aggressiven Umgebung ergeben, daß die erfindungsgemäße dekorative Beschichtung eine ausgezeichnete Beständigkeit und einen hohen Abrasionswiderstand gegenüber den bekannten, dekorativen Beschichtungen aufweist, wenn die in Figur 1 dargestellte Dekorschicht 7 über einer Trennschicht 9 aus elektrisch nicht leitendem, keramischem Material über der Oberfläche des Grundkörpers 3 liegt. Die nach dem unten beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren aufgebraachte Trennschicht 9 ist röntgenamorph, d. h. sie zeigt bei Bestrahlung mit einem Röntgenstrahl auf der der Röntgenquelle abgewandten Seite der Trennschicht 9 nur eine annähernd gaußsche Intensitätsverteilung mit einem Strahlungsmaxima in der Strahlmitte; es ist keine Fernfeldordnung (kein Debye-Scherrer-Dia-

gramm) zu erkennen.

Die Dekorschicht 7 als oberste Schicht besteht aus einer Hartstoffschicht 6 aus Titannitrid TiN , über der eine dünne farbttonbestimmende Schicht 5 aus einer Goldlegierung liegt. Je nach Verwendungszweck liegt die die Schichtdicke der Hartstoffschicht 6 zwischen 0,6 und 2 μm und die der farbttonbestimmenden Schicht 5 zwischen 0,05 und 0,5 μm . Die Dekorschicht 7 ergibt keine störenden Interferenzerscheinungen wie bei der in der US-PS 4,533,605 beschriebenen bekannten dekorativen Beschichtung.

Die Trennschicht 9 besteht aus einem elektrisch nicht leitenden, keramischem Material, dessen Schichtdicke je nach verwendetem Material und Einsatzgebiet zwischen 0,2 und 1 μm liegt. Unter einem keramischem Material wird eine chemische Verbindung verstanden, die in ihrer soliden Form als Keramik bekannt ist, d. h. der Aufbau der Trennschicht 9 kann somit auch amorph sein. Die Trennschicht 9 enthält im wesentlichen Aluminiumoxid Al_2O_3 , wie unten beschrieben.

Das Material der Trennschicht 9 geht in einer Übergangsschicht 8 allmählich in das Material der Hartstoffschicht 6 über. Ebenfalls geht die Trennschicht 9 zum Grundkörper 3 hin allmählich in einer weiteren Übergangsschicht 11 in Aluminium, dem Bindungspartner des Aluminiumoxids des Materials der Trennschicht 9, über.

Figur 3 zeigt eine schematische Darstellung einer beispielsweise Aufdampfanlage zur Durchführung der erfindungsgemäßen dekorativen Beschichtung. Die Aufdampfanlage hat eine Vakuumkammer 19 mit einem Evakuierungsanschluß 20 und eine Glühkathodenkammer 21 mit einer Glühkathode 22, die über eine Öffnung 25 mit der Vakuumkammer 19 verbunden ist. Der die Öffnung 25 beinhaltende Boden 26 der Glühkathodenkammer 21 ist gegenüber den Wänden der Vakuumkammer 19 elektrisch isoliert. Die Glühkathode 22 wird von einem Stromversorgungsgerät 27 gespeist. Unterhalb der Öffnung 25 befindet sich über dem Boden 29 der Vakuumkammer 19 ein Tiegel aus Titan, in dem Aluminium 31a als Oxidbildner und Titan 31b als Nitridbildner liegen. Der Titan Tiegel, sog. Titanliner, steht in einem kühlbaren Kupfertiegel. Diese Anordnung wird nachfolgend als Tiegel 30 bezeichnet. Der Titanliner sorgt einerseits für eine Wärmeisolation gegenüber den Kupfertiegel und erleichtert die Legierbarkeit von Aluminium mit Titan, um die Viskosität und die Reaktivität beim späteren Verfahrensablauf gegenüber Sauerstoff günstig zu beeinflussen. Das Aluminium 31a und Titan 31b sind mit einer verschiebbaren Blende 33 abdeckbar. In der Vakuumkammer 19 sind sechs um die Längsachse drehbare, elektrisch leitende Träger 35, von denen vier in Figur 4 angedeutet sind, vorhanden, an denen die zu beschich-

tenden Grundkörper 3 aus Stahl an je einer Halterung 36 gehalten werden. Die Träger 35 sind um ihre Achse drehbar auf einem Drehteller 37 angeordnet und durch diesen untereinander elektrisch verbunden. Der Drehteller 37 ist gegenüber dem Boden 29 und den Wänden der Vakuumkammer 19 elektrisch isoliert. Die Halterungen 36 sind mit den Trägern 35 elektrisch leitend verbunden. Die an den Halterungen 36 gehaltenen Grundkörper 3 sind mit einer in Figur 3 und 4 schematisch dargestellten Blende 34 gegenüber dem Aluminium und Titan 31a und 31b im Tiegel 30 abdeckbar.

In die Glühkathodenkammer 21 mündet eine Gaszuleitung 39, die über die Öffnung 25 mit der Vakuumkammer 19 verbunden ist. Je eine schematisch dargestellte Magnetspule 43 befindet sich gerade oberhalb des Bodens 29 und am Anschluß eines Deckelteils 45 der Vakuumkammer 19 zur Erzeugung eines annähernd parallelen vertikalen Magnetfelds.

Der Drehteller 37 ist über eine elektrische Leitung 47 und einen geschlossenen Schalter 46 mit einem einstellbaren Spannungsgenerator 48, dessen anderer Pol geerdet ist, verbunden.

In den vertikalen Wänden der Vakuumkammer 19 sind sechs Vorrichtungen 49 zur Kathodenzerstäubung angeordnet, von denen drei in Figur 4 dargestellt sind. Die Vorrichtung 49 ist mit einem nicht dargestellten Wärmetauscher zur Kühlung versehen. Innerhalb eines Rings 50 liegt ein von ihm isoliertes Target 51 aus einer Goldlegierung, welches mit dem negativen Pol einer Spannungsquelle 53 verbunden ist. Der positive Pol der Spannungsquelle 53 ist mit den Wänden der Vakuumkammer 19 und dem Ring 50 verbunden. Die Glühkathode 22 und der Tiegel 30 sind über elektrische Leitungen mit einem Stromversorgungsgerät 32 verbunden.

Zur Herstellung der obigen Beschichtung werden die Grundkörper 3 an den Halterungen 36 der Träger 35 befestigt und Aluminium und Titan 31a und 31b in den Tiegel 30 gelegt. Anschließend wird die Vakuumkammer 19 geschlossen, auf einen Druck von 2 mPa evakuiert und die zu beschichtenden Oberflächen der Gegenstände 3 entsprechend einem in der DE-OS 34 06 953 bzw. der CH-PS 658 545 beschriebenen Verfahren mit einem Niedervoltbogen 52 auf 450 °C erhitzt und entsprechend einem in der CH-PS 631 743 beschriebenen Verfahren gereinigt. Die Blende 33 bedeckt währenddessen das Aluminium und Titan 31a und 31b im Tiegel 30.

In der Vakuumkammer 19 wird Argon eingeleitet und dessen Druck auf 0,15 Pa eingestellt. Die Blende 33 wird entfernt und der Niedervoltbogen 52 zum Tiegel 30 gezündet. Bei einem Strom des Niedervoltbogens 52 von 80 A erfolgt ein Legieren von Aluminium 31a und Titan 31b ohne eine we-

sentliche Verdampfung des Aluminiums. Nach etwa vier Minuten ist dieser Vorgang abgeschlossen, die Blende 34 vor den Trägern 35 wird weggeklappt und der Strom des Niedervoltbogens 52 wird auf 120 A erhöht, um Aluminium zu verdampfen. Aufgrund des hohen Unterschiedes von fünf Größenordnungen der Dampfdrücke von Aluminium und Titan wird kein Titan verdampft. Innerhalb der nächsten vier Minuten wird Aluminium ohne Zusatz eines Reaktivgases verdampft und direkt auf der Oberfläche des Grundkörpers 3 als unterster Bereich der Übergangsschicht 11 niedergeschlagen.

Innerhalb der nun folgenden zwei Minuten wird Sauerstoff durch die Gaszuleitung 39 mit steigender Zuflußmenge eingelassen und ein Gesamtdruck in der Vakuumkammer 19 von 0,4 Pa eingestellt. Der Sauerstoff wird durch den Niedervoltbogen 52 teilweise ionisiert. Der teilweise ionisierte Sauerstoff und das teilweise ionisierte Aluminium vereinigen sich auf der Oberfläche des Grundkörpers zu Al_2O_3 und bleiben auf ihr haften. Je nach der vorhandenen Menge Sauerstoff ändert sich das Verhältnis der niedergeschlagenen Menge Aluminiumoxid zum Aluminium. Der Sauerstoffzufluß beträgt bei obigem Enddruck 200 Standardkubikzentimeter pro Minute. Damit die Verdampfungsrate des Aluminiums durch dessen Verbrauch nicht absinkt, wird durch eine nicht dargestellte Stromregelung der Strom des Niedervoltbogens 52 hochgeregelt.

Innerhalb der folgenden fünfzehn Minuten ist der Strom des Niedervoltbogens 52 bis auf 200 A hochgeregelt und ein wesentlicher Teil des Aluminiums verdampft. Nun wird die Sauerstoffzufuhr derart stetig reduziert und eine Stickstoffzufuhr derart stetig erhöht, daß obiger Druck von 0,4 Pa in der Vakuumkammer 19 erhalten bleibt. Dieser Verfahrensschritt dauert fünf Minuten und die Übergangsschicht 8 aus $Al_xTi_yO_uN_v$ zwischen der Trennschicht 9 und der noch herzustellenden Hartstoffschicht 6 der Dekorschicht 7 ist fertig, wobei die Werte für x und u mit wachsender Übergangsschicht 8 ab- und die Werte für y und v zunehmen. Die aufgebrauchte Trennschicht 9 hat eine Dicke von 1 µm.

Während nun folgender dreißig Minuten wird mit dem Niedervoltbogen 52 Titan aus dem Tiegel 30 in der Stickstoffatmosphäre verdampft und auf der Übergangsschicht 8 die Titanitrid-Hartstoffschicht 6 niedergeschlagen. Danach wird der Niedervoltbogen 52 und die Stickstoffzufuhr abgeschaltet.

Zur Herstellung der farbtönenbestimmenden Schicht 5 der Dekorschicht 7 wird die Spannungsquelle 53 eingeschaltet und hierdurch der Vorgang des Sputterns der Goldlegierung vom Target 51 in Gang gesetzt. Die Grundkörper 3 sind elektrisch floatend. Ist eine Goldlegierungsschichtdicke von 0,1 µm auf der Hartstoffschicht 6 niedergeschla-

gen, wird die Spannungsquelle 53 ausgeschaltet. Die Vakuumkammer 19 wird geflutet und anschließend zur Entnahme der dekorativ beschichteten Gegenstände 1 geöffnet.

Die farntonbestimmende Schicht 5 kann auch zusammen mit der Hartstoffschicht 6 aufgebracht werden, d.h. der Sputtervorgang wird eingeschaltet, wenn z. B. die restlichen 0,1 μm der Hartstoffschicht 6 aufgebracht werden. Anstelle einer Goldlegierung lassen sich auch andere Materialien als farntonbestimmende Schicht 5 aufputtern, wie z. B. Silber oder TiOCN für einen schwarzen Belag. Auch kann das Material der farntonbestimmende Schicht 5 mittels Ionenplattieren mit dem Niedervoltbogen 52 anschließend an das Verdampfen von Titan verdampft werden. Anstelle von Titan können auch andere Metalle verdampft werden, die dann anstelle in einer Stickstoffatmosphäre in einer Sauerstoffatmosphäre zu farbigen Metalloxiden oxidiert werden.

Als farntonbestimmende Schicht 5 werden hauptsächlich Goldlegierungs- und Silberschichten mit einer Schichtdicke von mindestens 100 Å verwendet.

Als Dekorschicht 7 können auch goldfarbene Verbundbeschichtungen im wesentlichen aus Nitriden der Elemente der Gruppe IVb (Titan, Zirkon, Hafnium) und der Gruppe Vb (Vanadium, Niob, Tantal) oder VIb (Chrom, Molybdän, Wolfram) verwendet werden. Es werden auch Hartstoffschichten mit eingelagerten farbigen Metalloxiden oder farbige Metalloxide allein eingesetzt. Die Hartstoffschicht besteht im wesentlichen aus einem Nitrid, Karbid, Oxyinitrid, Borid eines Elementes der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems oder des Aluminiums oder deren Mischungen; auch kann eine Hartstoffschicht, die im wesentlichen harten Kohlenstoff IC enthält, verwendet werden.

Es kann auch gleichzeitig zum Sputtern des Goldes oder eines anderen Materials eine Ionenplattierung erfolgen, worauf sich als Dekorschicht 7 eine Mischschicht bildet.

Zur Erzeugung einer schwarzen Dekorschicht kann z. B. entsprechend der EP-A 039 46 61 "Verfahren zur wenigstens teilweisen Beschichtung von Werkstücken mittels eines Sputter-CVD-Verfahrens" vorgegangen werden.

Anstelle einer Aluminiumoxidschicht Al_2O_3 als Trennschicht 9 kann auch eine Siliziumnitridschicht Si_3N_4 aufgebracht werden. Hierbei wird nur Silizium in den Tiegel 30 gegeben. Der Niedervoltbogen 52 wird gezündet und brennt von der Glühkathode 22 zum Silizium im Tiegel 30 mit einer Bogen Spannung von 90 V und einem Strom von 60 A, wobei bei Erreichen des Schmelzpunktes die Spannung auf 70 V abfällt und der Strom auf 200 A aufgrund der sich mit der Temperatur erhöhenden Leitfähigkeit des Siliziums ansteigt.

In einem folgenden ersten Verfahrensschritt wird die Stromstärke des Niedervoltbogens 52 auf 200 A bei einer Bogen Spannung von 70 V gehalten. Hierdurch wird das Silizium aus dem Tiegel 30 in den gasförmigen Zustand überführt und teilweise ionisiert.

In einem zweiten Verfahrensschritt wird in die beim Reinigungsvorgang verwendete Argonatmosphäre Stickstoff durch die Gaszuleitung 39 einge lassen, der durch den Niedervoltbogen 52 teilweise ionisiert wird. Gleichzeitig wird die Blende 34 vor den Grundkörpern 3 weggeklappt. Der teilweise ionisierte Stickstoff und das teilweise ionisierte Silizium vereinigen sich auf der Oberfläche der Grundkörper 3 zu Si_3N_4 und bleiben auf ihr haften. Auch während dieses Verfahrensschritts rotieren die Grundkörper 3.

Während dieses zweiten Verfahrensschrittes beträgt der Partialdruck des Argons $4 \cdot 10^{-2}$ Pa und der des Stickstoffs $3 \cdot 10^{-2}$ Pa. An den Trägern 35 liegt eine pulsierende Gleichspannung mit einer Periodendauer von 10 μs . Zu Beginn dieses Verfahrensschrittes liefert der Spannungsgenerator 48 negative Pulse mit einer Pulsbreite von 8 μs und einer Amplitude von - 200 V. In den folgenden 2 μs sind die Träger 35 über den Spannungsgenerator 48 geerdet. Während dieses Verfahrensschrittes wird die Amplitude derart zu kleineren negativen Werten verändert, daß sie gegen Ende bei - 10 V liegt.

Es kann auch das Material der keramischen Trennschicht 9 mit einem Elektronenstrahl, durch eine Kathodenzerstäubung (Sputtern), eine plasmaunterstützte Verdampfung oder eine kathodische Bogenverdampfung in den gasförmigen Zustand überführt werden.

Es kann auch eine Trennschicht 9 aus einem Oxid und/oder Nitrid eines Oxids eines Elements der Gruppe IVb (Titan, Zirkon, Hafnium), Vb (Vanadium, Niob, Tantal), VIb (Chrom, Molybdän, Wolfram) oder des Chroms oder aus Mischungen dieser Stoffe oder Mischungen dieser Stoffe mit einem Oxid, Nitrid oder Oxyinitrids des Aluminiums erfolgen.

Anstelle den nicht mit der Leitung 47 verbundenen Pol des Spannungsgenerators 48 zu erden, kann er auch an den Tiegel 30 oder an Anodenpotential des Niedervoltbogens 52 angeschlossen werden. Anstelle die Pulshöhe von - 200 V auf - 10 V zu verändern, kann auch die Pulsbreite verkleinert werden; es kann auch die Pulshöhe und die Pulsbreite verändert werden.

Je nach Einsatz und Verwendung des beschichteten dekorativen Gegenstandes 1 kann auf die Hartstoffschicht 6, wie in Figur 5 dargestellt, verzichtet werden.

Die Dicke der Übergangsschicht 11 ist abhängig von der Verwendung des beschichteten Gegen-

standes 3. Zur Vermeidung einer Scherwiderstandsreduktion kann es vorteilhaft sein die Übergangsschicht 11 ganz wegzulassen.

Bei einem zum Grundkörper 3 analogen Grundkörper 3b aus Messing befindet sich, wie in Figur 2 dargestellt, eine galvanische Schicht 16 mit einer Schichtdicke von 2 µm aus Nickel direkt auf der Oberfläche des Grundkörpers 3b. Die galvanische Schicht 16 wird auf die Oberfläche des Grundkörpers 3b unmittelbar nach dessen Fertigstellung und Oberflächenreinigung aufgebracht, um ein späteres Anlaufen während des Fertigungs- und Transportvorgangs zu vermeiden. Über dieser galvanischen Schicht 16 liegt eine der keramischen Trennschicht 9 entsprechende keramische Trennschicht 9b und über dieser eine zu der Dekorschicht 7 entsprechende Dekorschicht 7b.

Eine Beschichtung erfolgt hier analog zu den bereits oben geschilderten Verfahren mit dem Unterschied, daß hier nicht die Oberfläche des Grundkörpers 3, sondern die auf ihn haftende galvanische Schicht 16 gereinigt wird.

Bei den erfindungsgemäß beschichteten Grundkörpern 3 erhöht die keramische Trennschicht 9 namentlich die Korrosionsbeständigkeit drastisch. Dieses Ergebnis ist namentlich insofern überraschend, als bis jetzt bei mittels PVD aufgetragenen Schichten gewöhnlich "pin holes", die einer Korrosionsbeständigkeit entgegenwirken, beobachtet wurden. Uhrenarmbänder und Uhrengehäuse z. B., welche eine nicht erfindungsgemäße Beschichtung, insbesondere ohne Trennschicht 9 aufweisen, haben einen ungenügenden Widerstand gegenüber korrosiven und abrasiven Beanspruchungen.

Da bei dem erfindungsgemäß beschichteten Grundkörper 3 die harte Schicht unterhalb der Dekorschicht 7 liegt, kann zwar bei einem harten Schlag auf den Grundkörper die Trennschicht 9 bzw. die Trennschicht 9 und die Hartstoffschicht 6 Risse erhalten. Diese Risse bleiben aber unsichtbar, da sie von der Dekorschicht 7 überdeckt werden. Das dekorative Aussehen wird somit nicht beeinflusst.

Das Aussehen beeinträchtigende Interferenzerscheinungen sind bei den erfindungsgemäß beschichteten Gegenständen nicht mehr vorhanden. Die Trennschicht 9 kann ausreichend dick hergestellt werden, wodurch ein ausreichender Korrosionsschutz erhalten wird.

Da die nach dem oben beschriebenen Verfahren beschichteten Gegenstände 1 eine ausgezeichnete Resistenz gegenüber Körperschweiß aufweisen und auch bei Langzeitversuchen im Salznebelprüftest keine Schichtablösungen beachtet werden konnten, eignen sich die erfindungsgemäß beschichteten Gegenstände zum direkten Tragen auf der menschlichen Haut. Zur Erzielung einer langen

Lebensdauer bei einwandfreier Oberflächenbeschaffenheit werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt Uhrenarmbänder bzw. Uhrengehäuse beschichtet.

Ansprüche

1. Beschichteter Gegenstand (1) mit einer Dekorschicht (7) und einer Schicht (9) aus keramischem, elektrisch nicht leitendem Material, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dekorschicht (7) an der Außenseite der Beschichtung und die Schicht (9) aus keramischem, elektrisch nicht leitendem Material als Trennschicht zwischen der Dekorschicht (7) und dem Grundkörper (3) des Gegenstands (1) liegt.

2. Gegenstand (1) nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trennschicht (9) röntgenamorph ist und insbesondere im wesentlichen aus einem Oxid, Nitrid oder Oxynitrid des Aluminiums besteht.

3. Gegenstand (1) nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trennschicht (9) eine mittels PVD erzeugte Schicht aus keramischem Material ist.

4. Gegenstand (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trennschicht (9) eine Schichtdicke von annähernd 0,2 bis 1 µm hat.

5. Gegenstand (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sowohl die Trennschicht (9) als auch die Dekorschicht (7; 7b) mittels PVD erzeugte Schichten im wesentlichen aus keramischem Material sind.

6. Gegenstand (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **gekennzeichnet durch** unmittelbar auf dem Grundkörper (3) befindliches Material des Bindungspartners des Oxids, Nitrids oder Oxynitrids der Trennschicht (9), insbesondere im wesentlichen Aluminium, wobei die Materialzusammensetzung von der Oberfläche des Grundkörpers (3) allmählich in die der Trennschicht (9) übergeht.

7. Gegenstand (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dekorschicht (7) im wesentlichen aus einer Hartstoffschicht (6) besteht.

8. Gegenstand (1) nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Hartstoffschicht (6) im wesentlichen aus Hartstoffen besteht, welche gebildet sind aus Sauerstoff und/oder Stickstoff und/oder Bor und/oder Kohlenstoff und/oder Silizium mit einem Metall aus der Spalte IVb des chemischen Periodensystems oder mit einer Legierung, deren Hauptbestandteil ein Element der Spalte IVb ist, und über der Hartstoffschicht (6) eine gegenüber dieser dünne farbtonebestimmende Schicht (5), insbesondere aus einer Goldlegierung, liegt.

9. Gegenstand (1) nach Anspruch 7 oder 8, g -
kennzeichnet durch ein Übergangsschicht (8)
zwischen der Hartstoff-(6) und der Trennschicht
(9), in der das Trennschichtmaterial allmählich in
das Hartstoffmaterial übergeht.

5

10. Gegenstand (1) nach einem der Ansprüche 1
bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Trenn-
schicht (9) unmittelbar auf der Oberfläche des
Grundkörpers (3) des Gegenstands (1) und die
Dekorschicht (7) unmittelbar auf der Trennschicht
(9) liegt.

10

11. Verfahren zur Herstellung der Beschichtung mit
einem keramischen, elektrisch nicht leitenden Ma-
terial auf einer Oberfläche eines gegenüber einer
Vakuumkammer (19) isoliert gehaltenen Grundkör-
pers (3) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten
Verfahrensschritt ein Oxid- und/oder Nitridbildner in
den gasförmigen Zustand übergeführt und wenig-
stens teilweise ionisiert wird, in einem zweiten Ver-
fahrensschritt Stickstoff und/oder Sauerstoff in die
Vakuumkammer (19) eingeleitet und wenigstens
teilweise ionisiert wird, worauf sich auf der Oberflä-
che des Grundkörpers (3) eine keramische Trenn-
schicht (9) aus einer Verbindung des Oxid- bzw.
Nitridbildners und des Stickstoffs und/oder des
Sauerstoffs niederschlägt, auf die in einem dritten
Verfahrensschritt eine Dekorschicht (7) niederge-
schlagen wird.

15

20

25

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch ge-
kennzeichnet, daß zumindest während des zwei-
ten Verfahrensschritts eine pulsierende Gleichspan-
nung, an den Grundkörper (3) und/oder dessen
Halter (36) gelegt wird.

30

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Pulshöhe der pulsierenden
Gleichspannung beginnend mit einem hohen nega-
tiven Spannungswert auf einen geringen negativen
Wert verändert und zwischen den Pulsen der
Grundkörper (3) und/oder dessen Halter (36) geer-
det oder auf das Potential des noch nicht in den
gasförmigen Zustand überführten Oxid- bzw. Ni-
tridbildners (31) oder auf Anodenpotential einer
Bogenentladung (52) zur Überführung des Oxid-
bzw. Nitridbildners (31) in den gasförmigen Zu-
stand gelegt wird.

35

40

45

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis
13, dadurch gekennzeichnet, daß zur Überfüh-
rung des Oxid- und/oder Nitridbildners in den gas-
förmigen Zustand und zu dessen wenigstens teil-
weiser Ionisierung sowie zur wenigstens teilweisen
Ionisierung des Stickstoffs und/oder Sauerstoffs
eine Bogenentladung (52) verwendet wird.

50

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis
14, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxid-
und/oder Nitridbildner für die Trennschicht (9) Alu-
minium verwendet wird.

55

16. Verwendung des Verfahrens nach einem der

Ansprüche 11 bis 15 zur Beschichtung von Uhren-
gehäusen und/oder Uhrenarmbändern.

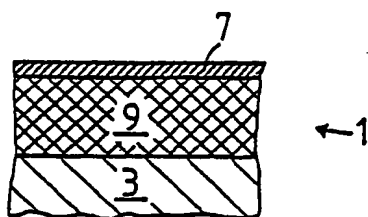


Fig. 5

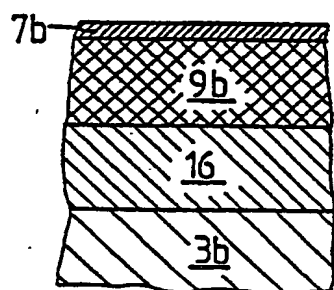


Fig. 2

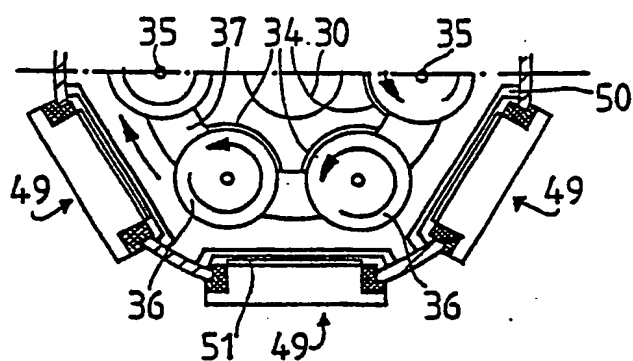


Fig. 4

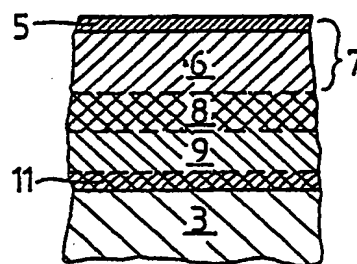


Fig. 1

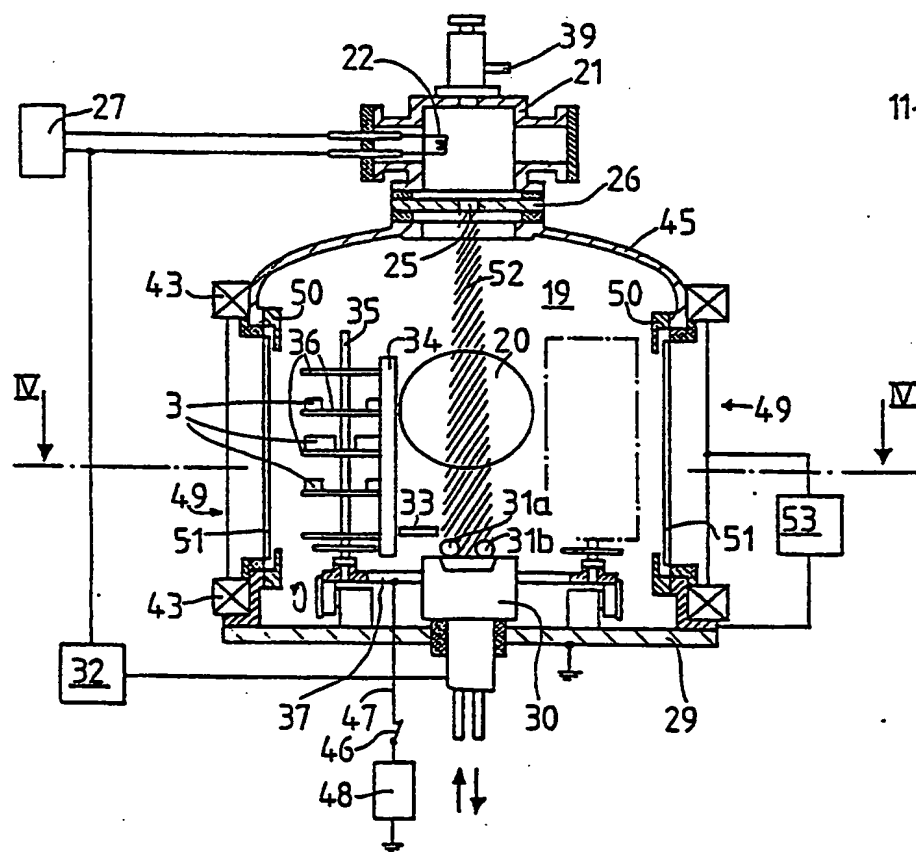


Fig. 3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 81 0863

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	GB-A-2 162 864 (LEYBOLD HERAEUS) * Ansprüche 1,8 * - - -	1,3,10,11, 16	C 23 C 14/02 C 23 C 14/06 C 23 C 14/18 C 23 C 14/32
A	US-A-4 428 808 (WEINERT et al.) * Ansprüche 1,3 * - - -	2	
A,D	FR-A-2 393 079 (BALZERS) * Seite 3, Zeilen 19-40; Abbildung * - - -	11-14	
A	GB-A-2 183 080 (RAYCHEM LTD) * Zusammenfassung * - - -	6	
A	GB-A-2 117 009 (CITIZEN WATCH CO.) * Ansprüche 1,7,8 * - - - - -	5,7-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 23 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		27 Februar 91	PATTERSON A.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

THIS PAGE BLANK (USP)